

# 金箔を電極に用いた有機薄膜太陽電池の開発

北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアルサイエンス研究科  
村田英幸

## 1. はじめに

有機薄膜太陽電池は、用いる材料と構造によって着色性や半透明性といった意匠性を付与することが可能で、軽量で柔軟性を持たせられるなどシリコンや無機化合物半導体材料を用いた太陽電池にはない優れた特徴を有する。また、有機薄膜太陽電池は、製法が簡便なため生産コストを大幅に低減できる可能性がある。例えば、有機薄膜太陽電池の活性層は溶液を用いた各種塗布法（スピコート法、印刷法）によって大気圧下での作製が可能である。このため、シリコン太陽電池の活性層の製造に不可欠な大型の真空装置が不要となり初期の設備投資を大幅に削減することが可能である。ところが、活性層の上部に形成する電極については、真空蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスを用いて作製されるため、活性層を塗布プロセスで形成するメリットが生かされていない。

真空プロセスを用いずに電極形成を行う方策がいくつか検討されており、その中に電極を貼り合わせで形成する手法が知られている。仮に、薄い金属板を積層して太陽電池の電極が形成できれば、大気圧下での貼り合せプロセス（ロール・トゥ・ロール）による製造が可能となり、比較的安価な装置によって大面積化が容易となる。しかしながら、先行技術で知られている数 $\mu\text{m}$ の金属板を電極に用いた場合には、真空蒸着法で電極を形成した場合に比べて密着性が不足するため発電効率が大幅に低下するといった問題がある。

最近、我々は、膜厚が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔を電極として用いれば有機薄膜太陽電池の発電効率の低下をほぼ完全に抑制できることを見出した。[1] 特に、逆構造バルクヘテロ型構造の有機太陽電池の電極に純金製の金箔を用いることで、蒸着法で電極形成した場合と同等の発電効率と耐久性が得られることが分かった。純金製の金箔は最も高価であるため低コスト化のためには合金製の金箔を用いることが好ましい。

本研究では、有機薄膜太陽電池の電極に適した金属箔材料の探索を行うために、合金組成の異なる太陽電池作製し合金組成が太陽電池の特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。平成27年度は金と銀の合金組成の異なる金属箔を電極に用いて有機薄膜太陽電池を作製し、太陽電池の変換効率に及ぼす金属箔の材料依存性を評価したので報告する。

## 2. 薄膜太陽電池に適した金属箔の探索

### 2-1. 材料

使用した金箔は、市販のあかうつし本金箔（断切、サイズ 109×109 mm、PET 製あかうつし）で、24K、21K、定色の 3 種類と銀箔である。それぞれの金属箔の組成（カタログ値）を表 1 に示した。

表 1 有機薄膜太陽電池の電極に用いた金属箔の組成

金属箔	合金組成 (wt%)	
	金	銀
純金(24K)	99.9	0
21K	87.50	12.50
定色	58.69	41.31
銀	0	99.8

### 2-2. 素子の作製と評価

作製した有機太陽電池の素子構造を図 1 に示した。この構造は、逆型バルクヘテロ構造と呼ばれる構造であり既報[1] に従って作製した。概要を以下に示す。

酸化インジウムスズ (ITO) 電極付のガラス基板に、化学浴法を用いて 30nm の酸化チタン(TiO<sub>x</sub>)薄膜を形成した。[2] 次に、活性層である poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl-C61-butyril acid methyl ester

(P3HT:PC61BM)混合膜（約 200nm）は、P3HT:PC61BM のクロロベンゼン溶液（濃度 P3HT : PC61BM = 25 : 20 mg/ml）を用いて TiO<sub>x</sub> 上にスピコート法で製膜した。正孔取出層である poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)層をスピコート法で形成する際には、非イオン性界面活性剤 Triton X-100 を PEDOT:PSS 水溶液に加えた溶液を用いた。最後に、上部電極として各種の金属箔をロール式ラミネーション装置を用いて貼り合わせた。比較のために真空蒸着法で金電極を形成した太陽電池も作製した。

作製した有機太陽電池の評価は、ソーラーシミュレータから発生させた疑似太陽光（AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>）を照射しながら、ソースメータを用いて素子の電流-電圧特性を測定した。変換効率（PCE）は次式によって求めた。

$$PCE [\%] = \{ (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{inc} \} \times 100$$

ここで、J<sub>sc</sub> は、短絡電流密度、V<sub>oc</sub> は最大開放電圧、FF は曲線因子、P<sub>inc</sub> は入射光パワー（100mW/cm<sup>2</sup>）である。

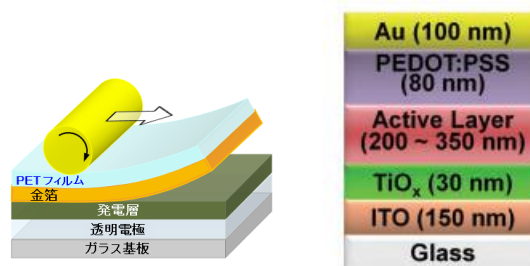


図 1 有機薄膜太陽電池の作製工程と素子構造

### 3. 結果と考察

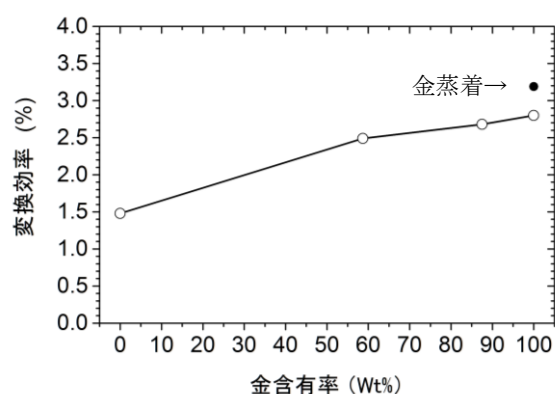
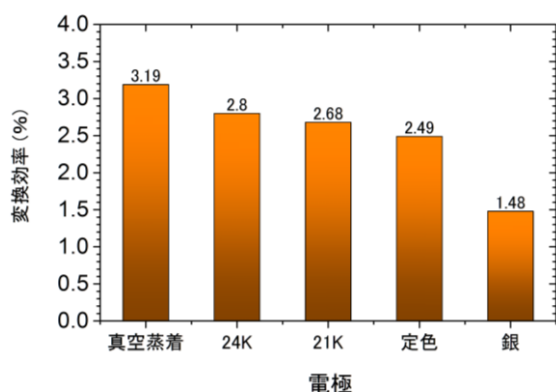


図2 各種の合金箔を用いた太陽電池の変換効率 図3 合金箔の金含有率と太陽電池の変換効率

表1 有機太陽電池の特性

電極材料	金含有率 (wt%)	変換効率 (%)	短絡電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	曲線因子	直列抵抗 (Ω·cm <sup>2</sup> )
24K 蒸着	100	3.19	9.40	0.597	0.568	5.29
24K	100	2.80	8.28	0.593	0.572	5.33
21K	87.5	2.68	8.18	0.59	0.555	6.12
定色	58.69	2.49	7.90	0.587	0.536	10.19
銀	0	1.48	4.56	0.599	0.542	7.14

作製した有機太陽電池の変換効率を図2と表1に示す。純金箔を用いた有機太陽電池の特性は、真空蒸着法で作製した場合に比べて0.39ポイント低下した。また、金箔を用いた素子の短絡電流密度が低下した。金箔を用いた太陽電池では、電極の形成を大気中で行うために活性層中に酸素や水分が混入することが考えられる。このため、生成した電荷の輸送が妨げられた結果、短絡電流密度が低下したと考えられる。

図3に金含有率の異なる合金箔を用いた太陽電池の変換効率を示した。変換効率は金の含有率に直線的に依存し、金含有率が高い素子ほど高い変換効率を示した。これらの素子では、全て大気中で電極形成が行われており、活性層に混入した酸素や水分量は同じと考えられる。従って、電極の合金組成の違いが素子特性に反映されていると考えるべきである。素子特性を詳しく見ると、金含有率の低下と共に短絡電流密度は低下し、直列抵抗値は増加していることが分かる。この事は、電極への電荷の集電が金の含有率の低下（すなわち銀の含有率の増加）に伴って低下していると考えられる。この原因を明らかにするために、合金箔の PEDOT : PSS 層への密着力の違いを既報[1]に従って行った。評価結果を表2に示した。

表2 合金箔の PEDOT : PSS 層に対する密着力

電極材料	密着力(mN/m)
金 24K	66.20
21K	66.00
定色	65.86
銀	62.31

金の含有率が低下するに従って、密着力が徐々に低下することが分かった。この事が原因となって、直列抵抗値の増加と短絡電流密度が低下したと考えられる。

#### 4. まとめ

純金箔を用いて作製した太陽電池の特性は、金電極を蒸着法で形成した太陽電池に比べて、変換効率が僅かに低下した。効率低下の理由は、電極形成を大気中で行ったことによる事が考えられる。この問題を解決するためには、合金箔の貼合せ工程をグローブボックスなどを用いて不活性雰囲気（例えば、窒素中）で行う必要がある。

各種の合金箔を電極に用いて作製した太陽電池は、金の含有率の低下と伴に変換効率が低下した。この理由は、合金箔の密着力が低下したことによると考えられる。密着力を向上させるためには、金属箔に対して導電性を損なわない表面処理方法を開発することが必要である。

#### 参考文献

- [1] N.T. Razali, I. Osaka, K. Takimiya, V. Vohra, H. Murata, Achieving high efficiency and stability in inverted organic solar cells fabricated by laminated gold leaf as top electrodes, *Appl Phys Express*, **7** (2014).
- [2] T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi, Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer, *Organic Electronics*, **11** (2010) 1136-1140.